

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287276

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl.

C08G 59/50

(21)Application number : 05-103608

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 05.04.1993

(72)Inventor : BABA SATOKICHI

(54) AQUEOUS EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition useful as a coating material, primer, etc., having emulsifying properties, leveling properties and film-forming properties, comprising a polyfunctional epoxy resin and a specific curing agent.

CONSTITUTION: (A) A polyfunctional epoxy resin (preferably condensate of bisphenol A or bisphenol F and epichlorohydrin) as a main agent is mixed with (B) (i) a reaction product of a polyoxyalkylene containing one or more carboxyl groups (preferably 200-5,000 number-average molecular weight) and a polyamine (e.g. ethylenediamine) and/or (ii) a reaction product obtained by reacting the component (i) with a compound containing one or more epoxy groups in the equivalent ratio of epoxy group to active hydrogen of the amino group of the component (i) of 1/(1.5-10) as a curing agent to give a mixture, which is made into a water dispersion to give the objective composition. The amount of the oxyethylene unit in the component B is preferably 5-50wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the aqueous epoxy resin constituent which consists of a polyfunctional epoxy resin (1) and a curing agent (2) A reactant (A) with the polyoxyalkylene (a1) and polyamine (a2) to which a curing agent (2) has one or more carboxyl groups in a molecule, and/ Or the aqueous epoxy resin constituent characterized by making the compound (B) which has one or more epoxy groups react to the active hydrogen of the amino group of (A) by 1/ (1.5-10) of equivalent ratio of an epoxy group into (A) and a molecule.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose number average molecular weight of (a1) is 200-5,000.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 whose amount of the oxyethylene unit in a curing agent (2) is 5 - 50 % of the weight.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to an aqueosity epoxy resin constituent. In more detail, it is a polyfunctional epoxy resin (1) and a curing agent with the emulsification capacity of ** (1), and is related with the aqueosity epoxy resin constituent which consists of a curing agent (2) which has the water resisting property which was excellent when it considered as a hardened material, chemical resistance, surface glossiness, a degree of hardness, and adhesion.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a curing agent which constitutes an aqueosity epoxy resin constituent conventionally, it is the reactant (JP,4-351628,A official report) of (1) polyoxyalkylene, lactone, the reactant of an epoxy compound, and polyamine.

(2) The reactant of the isocyanate prepolymer of polyoxyalkylene, the reactant of the epoxy compound which has a hydroxyl group, and polyamine (JP,4-335020,A official report)

(3) The reactant (JP,61-40688,B) of polyoxyalkylene, the reactant of an epoxy compound, and polyamine etc. is known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since it has an ester bond or a urethane bond in a curing agent, a hardened material tends to receive hydrolysis, and in the above (1) and (2), it is hard to say that it is still enough a water resisting property and in respect of chemical resistance. Moreover, the hydrolyzate of the BF₃-amine complex salt used into a production process above (3) remains in a curing agent, and has bad effect on the anti-corrosiveness of a hardening paint film. Moreover, although it was also possible to have removed BF₃-amine complex salt, it had the trouble that a process became complicated.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached this invention, as a result of examining wholeheartedly the outstanding aqueosity epoxy resin constituent which does not have a problem in a water resisting property, chemical resistance, and anti-corrosiveness.

[0005] Namely, this invention is set to the aqueosity epoxy resin constituent which consists of a polyfunctional epoxy resin (1) and a curing agent (2). A reactant (A) with the polyoxyalkylene (a1) and polyamine (a2) to which a curing agent (2) has one or more carboxyl groups in a molecule, and/ Or it is the aqueosity epoxy resin constituent characterized by making the compound (B) which has one or more epoxy groups react to the amino group of (A) by 1/(1.5-10) of equivalent ratio of an epoxy group into (A) and a molecule.

[0006] The following things, such mixture, etc. are raised as a polyfunctional epoxy resin (1) used by this invention.

[0007]

(1) A phenol ether system epoxy compound, for example, the following phenols, and a condensate with epichlorohydrin are raised. a polyhydric phenol (example: -- bisphenol A, Bisphenol F, and resorcinol --) A hydroquinone, screw -(4-hydroxy [- Jib] - 3 five ROM phenyl)- Methane, 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl)- ethane, screw -(4-hydroxyphenyl)- Phenylmethane, Screw -(4-hydroxyphenyl)- Diphenylmethane, 4, and 4'- dihydroxydiphenyl, - dihydroxydiphenyl, and 2 and 2 '4, 4'-dihydroxy diphenylsulfone, Poly glycidyl ether of the various phenol resin obtained by the condensation reaction with a phenol, cresol or a bromine phenol, an aldehyde, or ketones (for example, formaldehyde, an acetaldehyde, an acetone, a methyl ethyl ketone, etc.) etc.

[0008] (2) An ether system epoxy compound, for example, poly glycidyl ether of polyhydric alcohol (example:

neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, polypropylene glycol) etc.

[0009] (3) An ester system epoxy compound, for example, diglycidyl phthalate, diglycidyl tetrahydro phthalate, diglycidyl hexahydro phthalate, dimethyl glycidyl phthalate, dimer acid glycidyl ester, etc.

[0010] (4) A glycidyl amine system epoxy compound, for example, tetraglycidyl ether diamino diphenylmethane, a triglycidyl-meta-aminophenol, triglycidyl-para-aminophenol, diglycidyl aniline, a diglycidyl toluidine, tetraglycidyl metaxylylene diamine, a diglycidyl TORIBU ROM aniline, a tetraglycidyl ether screw aminomethyl cyclohexane, etc.

[0011] (5) A heterocycle type epoxy compound, for example, triglycidyl isocyanate, 1, 3-triglycidyl hydantoin mold epoxy resin, etc.

[0012] (6) The epoxide of multiplex unsaturated hydrocarbon (a vinyl cyclohexene, a dicyclopentadiene, polybutadiene, etc.), epichlorohydrin, oligomer of the prototype, etc.

[0013] In addition, "epoxy resin handbook" (Showa 62 editions) Shimbo [Masaki] work and the thing indicated by 19-131 pages of Nikkan Kogyo Shimbun issue are raised.

[0014] Moreover, as a polyfunctional epoxy resin (1) used for this invention, an emulsification epoxy resin is also used suitably.

[0015] Bisphenol A, the condensates of Bisphenol F and epichlorohydrin, and those mixture are desirable among the above and a polyfunctional epoxy resin (1).

[0016] As polyoxyalkylene (a1) which has one or more carboxyl groups in the molecule used in this invention Polyoxyalkylene, monochloroacetic acid and dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, The carboxylic acids obtained from such metal salts and such mixture by carrying out a demineralization acid The carboxylic acids obtained by hydrolyzing the cyanoethylation object obtained from polyoxyalkylene and acrylonitrile and the carboxylic acids which oxidize according to the catalyst of platinum etc. and are obtained in polyoxyalkylene are raised.

[0017] After (a1) adds a sodium hydroxide to for example, polyoxyalkylene and the mixture of monochloroacetic acid at 70 degrees C, it is neutralized and obtained with a hydrochloric acid.

[0018] this invention — setting — using it (a1) — compounds, those mixture, etc. of the structure which alkylene oxide added to the compounds (for example, alcohol, a phenol, amines, polycarboxylic acid, a phosphoric acid, etc.) which have one or more active hydrogen atoms as polyoxyalkylene to constitute are raised.

[0019] As alcohol, monohydric alcohol [methyl alcohol, ethyl alcohol, Allyl alcohol, butyl alcohol, octyl alcohol, benzyl alcohol,], such as lauryl alcohol, stearyl alcohol, and oleyl alcohol, Dihydric alcohol [ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, 1 and 3- and 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, Alkylene glycol, such as neopentyl glycol, and the diol which has an annular radical (For example, thing given in JP,45-1474,B) etc. —] and a polyhydric-alcohol [glycerol — Trimethylol propane, trimethylolethane, hexane triol, trihydric alcohol [, such as triethanolamine,]; —], such as sugar-alcohol; saccharide; glucoside;, the poly alkane polyol, etc. which have; tetravalent alcoholic [, such as pentaerythritol methyl glycoside, and diglycerol,] and a still higher functional group, etc. is mentioned.

[0020] As a phenol, a univalent phenol [a phenol, cresol, a xlenol, octyl phenol, nonyl phenol], etc., a polyhydric phenol [the condensate (novolak) of a bisphenols; phenol and formaldehyde, such as monocycle polyhydric-phenol; bisphenol A, such as pyrogallol, hydroquinone, and phloroglucine, Bisphenol F, and bisphenol sulfone, for example, polyphenol given in a U.S. Pat. No. 3265641 specification etc.,], etc. are mentioned.

[0021] As amines Ammonia; Monod, G, And alkylamines of the alkanolamine; carbon numbers 1-20, such as the Tori-ethanolamine, isopropanolamine, and aminoethylethanolamine; A carbon number 2 - 6 alkylene diamine, for example, ethylenediamine, propylenediamine, Fatty amines, such as a hexamethylenediamine, polyalkylene polyamine, for example, diethylenetriamine, and triethylenetetramine; An aniline, a phenylenediamine, diaminotoluene, xylylene diamine, methylenedianiline, Aromatic amine [, such as diphenyl ether diamine,]; Alicyclic amines, such as isophorone diamine, cyclo hexylene diamine, and dicyclohexyl methanediamine; an aminoethyl piperazine and heterocyclic amine given in other JP,55-21044,B are mentioned.

[0022] As alkylene oxide made to add to the compound which has one or more active hydrogen, two or more sorts of these concomitant use (a block and/or random addition), such as ethyleneoxide (Following EO and brief sketch), propylene oxide (Following PO and brief sketch), 1, 2, -, 1, 3-, 1, 4 and 2, 3-butylene oxide, and styrene oxide, is mentioned.

[0023] As the above and polyoxyalkylene which constitute (a1), methyl alcohol, ethylene glycol, lauryl alcohol, and EO addition product of nonyl phenol are desirable.

[0024] Moreover, what carried out the addition polymerization of the alkylene oxide of 2-4 carbon numbers as

(a1) to the carboxylic acids which have a hydroxyl group, an amino group, a sulfhydryl group, etc. in a molecule is raised.

[0025] 200–5,000 are desirable, and the number average molecular weight of the polyoxyalkylene (a1) which has one or more carboxyl groups in these molecules runs short of film formation nature, if number average molecular weight exceeds 5,000, and an adhesive property falls and is not usually desirable [number average molecular weight] at less than 200.

[0026] The things shown in following (1) – (4) as polyamine (a2) used for this invention, such mixture, etc. are raised.

[0027] (1) Aliphatic series polyamine ethylenediamine, diethylenetriamine, Triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenhexamine, Dipropylenetriamine, dimethylamino propylamine, diethylamino propylamine, A hexamethylenediamine, 1, 2-propylenediamine, 1, 3-propylenediamine, 2, 2, a 4-(2, 4, and 4-) trimethyl hexamethylenediamine, polypropylene-polyamine, dipropylenetriamine, or polyoxypropylene polyamine (Jeffamine D-230 by Mitsui Texaco, Inc., D-400, D-2,000, etc.)

[0028] (2) An alicycle group polyamine N-aminoethyl piperazine, piperazines, 1, 3-diamino cyclohexylamine (1 3BAC), isophorone diamine, a 1-cyclohexylamino-3-amino propane, 1, 4-diamino cyclohexane, JI (amino cyclohexyl) methane, 1, 3-G (amino cyclohexyl) propane, 2, 4-diamino cyclohexane, the N-diethyl -1, 4-diamino cyclohexane, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-diamino cyclohexyl methane, etc.

[0029] (3) Aroma aliphatic series polyamine meta-xylylene diamine, PARAKI silylene diamine, etc.

[0030] (4) The diamines which have a heterocycle group polyamine hydantoin ring, 3, 9-screw (3-aminopropyl) - 2, 4, 8, 10-tetra-SUPIRO (5 5) undecane, etc.

[0031] As the above and polyamine (a2), triethylenetetramine, isophorone diamine, and meta-xylylene diamine are desirable.

[0032] Moreover, amidation by the well-known approach of the above-mentioned polyamine, MANNIHHI-izing, and the adduct[epoxy]-ized denaturation amines are also used suitably.

[0033] Although mentioned as a polyfunctional epoxy resin (1) as a compound (B) which has one or more epoxy groups into the molecule used by this invention, the following things, such mixture, etc. are raised to others.

[0034] For example, the glycidyl ether of a univalent phenol (example: a phenol, cresol, a xylenol, octyl phenol, nonyl phenol, bromine phenol), glycidyl ether of monohydric alcohol (example: n-butyl alcohol), epichlorohydrin.

[0035] The amount of addition of alkylene oxide is usually 1–10 mols at the glycidyl ether of the alkylene oxide addition product of the above-mentioned univalent ones or polyhydric phenols, and alcohols.

[0036] Although ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, etc. are here as alkylene oxide, for example, it is desirable to use propylene oxide.

[0037] As a compound (B) which has one or more epoxy groups in the above and a molecule, it is the condensate of bisphenol A, Bisphenol F, and epichlorohydrin, and the thing of 160–600 has desirable weight per epoxy equivalent.

[0038] The method of being a non-solvent or usually performing dehydration in a solvent in the reaction temperature of 60–240 degrees C, reaction time 2 – 10 hours as an approach of obtaining a reactant (A) from the polyoxyalkylene (a1) which has one or more carboxyl groups in a molecule, and polyamine (a2), is raised. As for the carboxyl group, moreover (a1) may have a form of acid chloride and/or ester.

[0039] Moreover, the above-mentioned reactant (A) and the reactant with the compound (B) which has one or more epoxy groups in a molecule are usually obtained in the reaction temperature of 20 degrees C – 150 degrees C, reaction time 1 – 5 hours. Usually, it is 1/(1.5–10) of equivalent ratio of an epoxy group to the active hydrogen of the amino group of (A).

[0040] The amount of the oxyethylene unit in the curing agent (2) used for this invention is usually 5 – 50 % of the weight. The amount of an oxyethylene unit becomes deficient in the emulsification force at less than 5 % of the weight, and if it exceeds 50 % of the weight, the water resisting property of a hardening paint film will worsen.

[0041] The curing agent (2) of this invention can be made to react with the unsaturated compound which has addition capacity, such as acrylonitrile, acrylic-acid alkyl ester, alkyl methacrylate ester, propylene oxide, and ethyleneoxide, further.

[0042] The above-mentioned unsaturated-compound denaturation curing agent is usually obtained by curing agent / unsaturated-compound = 100/(3–30) (weight ratio), the reaction temperature of 20 degrees C – 170 degrees C, and the reaction condition of reaction-time 1 – 10 hours.

[0043] Moreover, the reaction with an unsaturated compound may be beforehand performed with polyamine (a2)

or a reactant (A).

[0044] Also being able to mix the curing agent (2) of this invention with water beforehand, a mixing ratio is curing agent / water = (10-100)/(90-0) (weight ratio), and is usually / (50-100) (50-0) preferably.

[0045] The compounding ratio of the curing agent (2) of this invention and an epoxy resin is usually curing agent / epoxy resin (weight ratio) = (90-10)/(10-90) (weight ratio).

[0046] The aqueous epoxy resin constituent of this invention may contain additives, such as a reactant diluent, a nonresponsive diluent, an extending agent, a bulking agent, a reinforcing agent, a pigment, a solvent, a plasticizer, a level dyeing agent, a thixotropy agent, fire-resistant matter, and a release agent.

[0047] There are the following four approaches as an approach of obtaining the constituent of this invention.

(1) Adding water to the raw resin of base resin, and the mixture of the water distribution object of a curing agent, carry out mixed stirring and carry out emulsification distribution. (2) Adding water to the mixture of the emulsification object of base resin, and the water distribution object of a curing agent, carry out mixed stirring and carry out emulsification distribution. (3) Adding water to the mixture of the raw resin of base resin, and a raw curing agent, carry out mixed stirring and carry out emulsification distribution. (4) Adding water to the emulsification object of base resin, and the mixture of a raw curing agent, carry out mixed stirring and carry out emulsification distribution. Usually, the approach of (1) and (2) is mainly used for the application of coating, and the approach of (3) and (4) is mainly used for the application of adhesives.

[0048] The aqueous epoxy resin constituent of this invention and the constituent which added the additive as occasion demands can be manufactured using well-known mixed equipments (a stirrer, a kneader, roller, etc.) with a conventional method, and the obtained constituent can be painted to a base by approaches, such as brush coating, a roller, a spray, knifing, electropainting, and dip coating.

[0049]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to this. Polyethylene-glycol 400g (0.2 mols) of number average molecular weight 2,000 and monochloroacetic acid sodium 46.6g (0.4 mols) were added to the glass 4 Thu opening flask equipped with example of manufacture 1 thermometer, the agitator, and the cooling pipe, and stirring mixing was carried out. Temperature is made into 70 degrees C, 9.2g (0.4 mols) of sodium hydroxides was divided, and they were made to react in addition for 4 hours. In addition, subsequently, 80g [of water] and toluene 80g was added, cooling 40g (0.4 mols) of hydrochloric acids at this temperature. Liquids were separated to two-layer, and reaction mixture took out the upper layer from there, removed toluene after washing by 80g of water, and obtained carboxylic-acid (A) 402g.

[0050] Carboxylic-acid (B) 200g was obtained like the example 1 of manufacture using polyethylene-glycol 200g (0.2 mols) of example of manufacture 2 number average molecular weight 1,000.

[0051] Carboxylic-acid (C) 804g was obtained like the example 1 of manufacture using 800g (0.4 mols) of nonyl phenol ethyleneoxide addition products of example of manufacture 3 number average molecular weight 2,000.

[0052] To carboxylic-acid (A) 380g (0.19 mols) obtained in the example 1 of manufacture in the glass 4 Thu opening flask equipped with example of manufacture 4 thermometer, the agitator, and the cooling pipe, meta-xylylene diamine 136g (one mol), Added 1,110g (a trade name, RIAKUTO CA-101, the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, active hydrogen equivalent 74) of epoxy curing agents, and it was made to react, driving out 7g of generation water from a system at 180 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours, and 1,619g of polyamide amine compounds was obtained. 405g of water was added here and the active hydrogen equivalent obtained 2,024g of amine curing agents of 111.

[0053] Added meta-xylylene diamine 1,360g (ten mols) to carboxylic-acid (A) 695g (0.33 mols) obtained in the example 1 of manufacture in the glass 4 Thu opening flask equipped with example of manufacture 5 thermometer, the agitator, and the cooling pipe, and it was made to react, driving out 12g of generation water from a system at 180 degrees C under a nitrogen air current for 3 hours, and 2,043g of polyamide amine compounds was obtained. Next, 1,254g (a trade name, Epicoat 828, the product made from oil-ized Shell Epoxy, weight per epoxy equivalent = 190) (3.3 mols) of epoxy resins was added, after making it react for 2 hours, 824g of water was added and the active hydrogen equivalent obtained 4,121g of 90 degrees C of curing agents of 128.

[0054] Added meta-xylylene diamine 1,360g (ten mols) and toluene 1,000g to carboxylic-acid (B) 695g (0.62 mols) obtained in the example 2 of manufacture in the glass 4 Thu opening flask equipped with example of manufacture 6 thermometer, the agitator, the cooling pipe, and the water separator, and it was made to react at 110 degrees C for 3 hours, making the bottom toluene of a nitrogen air current flow back, and 22g generation water was removed from the system. The topping removed toluene 1,000g and 2,033g of polyamide amine compounds was obtained. Next, epoxy resin Epicoat 828 and 1,254g (3.3 mols) was added, after making it react for 2 hours, 822g

of water was added and the active hydrogen equivalent obtained 4,109g of 90 degrees C of curing agents of 133. [0055] The active hydrogen equivalent obtained 4,129g of curing agents of 126 by the same approach as the example 5 of manufacture using carboxylic-acid (C)695g (0.34 mols) obtained in the example 3 of example of manufacture 7 manufacture, meta-xylylene diamine 1,360g (ten mols), Epicoat 828 and 1,254g (3.3 mols), and 826g of water.

[0056] The active hydrogen equivalent obtained 5,298g of curing agents of 110 by the same approach as the example 5 of manufacture using carboxylic-acid (A)893g (0.42 mols) obtained in the example 1 of example of manufacture 8 manufacture, triethylenetetramine 1,460g (ten mols), Epicoat 828 and 1,900g (five mols), and 1,060g of water.

[0057] The active hydrogen equivalent obtained 5,693g of curing agents of 171 by the same approach as an example 6 using carboxylic-acid (A)960g (0.45 mols) obtained in the example 1 of example of manufacture 9 manufacture, meta-xylylene diamine 1,360g (ten mols), 2,250g (a trade name, Epicoat 1001, the product made from oil-ized Shell Epoxy, weight per epoxy equivalent = 450) (2.5 mols) of epoxy resins, and 1,139g of water.

[0058] Acrylonitrile 200g (3.8 mols) was dropped below 60 degrees C after cooling 4,121g of curing agents obtained in the example 5 of example of manufacture 10 manufacture at 60 degrees C or less, it reacted at 60 degrees C after dropping for 1 hour, and 4,321g of cyanoethylation objects was obtained. 50g of water was added to this, and the active hydrogen equivalent obtained 4,371g of curing agents of 154.

[0059] According to the approach of example of comparison manufacture 1 JP,61-40688,B, the polyethylene-glycol 147g [of Epicoat 828 and 231g and number average molecular weight 1,000] addition product was obtained by making 1g of BF3 amine complex salt into a catalyst, it diluted with water so that the back solid content made to react might be further set to xylylene diamine 272g with 80%, and the curing agent whose active hydrogen equivalent is 116 was obtained.

[0060] According to the approach of example of comparison manufacture 2 JP,4-351628,A, subsequently, polyethylene-glycol 79.6g of number average molecular weight 2,000 and epsilon-caprolactone 9.1g were made to react, and it was made to react with Epicoat 828 and 121g by having made 0.3g of BF3 monoethyl amine complex salt into the catalyst, it diluted with water so that the back solid content to which it was made to react might become 80% with xylylene diamine 140g and Epicoat 828 and 10g further, and the curing agent whose active hydrogen equivalent is 125 was obtained.

[0061] After making an isocyanate prepolymer from polyethylene-glycol 1,000g and toluene diisocyanate 174g of number average molecular weight 2,000 according to the approach of example of comparison manufacture 3 JP,4-335020,A, add Epicoat 824,900g and Djibouti rutin laurate 0.2g, it was made to react, and the epoxy content compound (A) was prepared. Moreover, after making an isocyanate prepolymer from polyethylene-glycol 1,000g and toluene diisocyanate 174g of number average molecular weight 2,000, add 450g [of epoxy resins] (trade name, EP-4901, product [made from Asahi Electrification], weight per epoxy equivalent = 180), 74g [of epoxy compounds] (trade name, EPIORU-OH, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, weight per epoxy equivalent = 74 hydroxyl equivalent = 74), and Djibouti rutin laurate 0.2g, it was made to react, and the epoxy content compound (B) was prepared. Epoxy content compound (A) 20g and 90-degree C epoxy content (compound B) 100g, Epicoat 828 and 70g, and meta-xylylene diamine 140g were made to react for 2 hours, 80g of water was added, and the curing agent whose active hydrogen equivalent is 121 was obtained.

[0062] It was made to mix and harden by combination as shows the curing agent of examples 1-8, the example 1 of a comparison - the examples 4-10 of 3 manufactures, and the examples 1-3 of comparison manufacture, Epicoat 828, or the emulsion (the trade name, epoxy EM-2860, the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, 60% of solid content, weight per epoxy equivalent = 320) and water of an epoxy resin in Table 1 and 2, and examined about the paint film physical properties. A test result is shown in Table 1 and 2.

[0063] The slate plate was made to harden evaluation approach each subject paint film for after [spreading] four days at the temperature of 20 degrees C, and 60% of humidity, and each trial was presented with it. bending test; — it was immersed in each test fluid for seven days at the surface state chemical resistance; temperature of 20 degrees C at the time of making it crooked 180 degrees centering on a 3mm rod, and the appearance of a paint film was observed.

Numeric value: Days A until abnormalities are accepted Abnormalities-less B It is C with blistering slightly. It is D with blistering in part. They are mostly those with blistering [0064].

[Table 1]

	実施例				
	1	2	3	4	5
(主剤)					
エピコート 828	100	100	—	100	100
EM-2860	—	—	100	—	—
(硬化剤)					
製造例 4	60	—	—	—	—
製造例 5	—	70	40	—	—
製造例 6	—	—	—	70	—
製造例 7	—	—	—	—	70
水	90	90	90	90	90
塗膜状態					
曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H
(耐薬品性)					
水道水	59	60	55	60	62
3%食塩水	41	41	38	40	44
5%塩酸	B	B	B	B	B
10%力性ソーダ	A	A	A	A	A
トルエン	B	B	B	B	B

[0065]

[Table 2]

	実施例			比較例		
	6	7	8	1	2	3
(主剤)						
エピコート 828	100	100	100	100	100	100
EM-2860	-	-	-	-	-	-
(硬化剤)						
製造例 8	60	-	-	-	-	-
製造例 9	-	90	-	-	-	-
製造例 10	-	-	80	-	-	-
比較製造例 1	-	-	-	70	-	-
比較製造例 2	-	-	-	-	70	-
比較製造例 3	-	-	-	-	-	70
水	90	90	90	90	90	90
塗膜状態						
曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好	良好
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	H	2H
(耐薬品性)						
水道水	60	67	62	35	30	37
3%食塩水	41	46	45	21	20	24
5%塩酸	B	B	B	D	D	C~D
10%力性ソーダ	A	A	A	C	C	C
トルエン	B	B	B	D	D	D

[0066] As for the hardened material of the resin constituent of this invention, the result of Table 1 and Table 2 shows that the water resisting property which gave the paint film with good surface gloss, adhesion, and a degree of hardness, and was excellent compared with the example of a comparison, and chemical resistance are shown.

[0067]

[Effect of the Invention] The aqueosity epoxy resin constituent of this invention is excellent in emulsifiability, leveling nature, and film formation nature, and the hardening paint film is excellent in a water resisting property, chemical resistance, surface gloss, a degree of hardness, and adhesion. Since the above-mentioned effectiveness is done so, the aqueosity epoxy resin constituent obtained by this invention is useful although used for the application of a coating material, a primer, a bulking agent, a sealing compound, a protection coating, coating, a sealing material, mortar, adhesives, the waist attachment agent of various fiber, and the sizing agent of a glass fiber.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287276

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 59/50

識別記号

N J A

庁内整理番号

8416-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-103608

(22)出願日 平成5年(1993)4月5日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 馬場 聡吉

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 水性エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 多官能エポキシ樹脂を主剤、カルボキシル基を有するポリエチレンオキサイド類とポリアミンとからなるポリアミドアミンをエポキシ樹脂で変性した化合物を硬化剤として、その配合物を水分散物とした水性エポキシ樹脂組成物。

【効果】 本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、乳化性、レベリング性、造膜性に優れ、その硬化塗膜は耐水性、耐薬品性、表面光沢、硬度、密着性に優れる。上記効果を奏することから、本発明により得られる水性エポキシ樹脂組成物はコーティング材、プライマー、充填剤、シール剤、保護塗料、被覆剤、シーリング材、モルタル、接着剤、各種繊維の腰付け剤、ガラス繊維の集束剤の用途に用いるのに有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多官能エポキシ樹脂(1)と硬化剤

(2)からなる水性エポキシ樹脂組成物において、硬化剤(2)が分子中に1個以上のカルボキシル基を有するポリオキシアルキレン類(a1)とポリアミン類(a2)との反応物(A)、および/または、(A)と分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物(B)とを、(A)のアミノ基の活性水素に対してエポキシ基の当量比1/(1.5~10)で反応させたものであることを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 (a1)の数平均分子量が200~5,000である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 硬化剤(2)中のオキシエチレン単位の量が5~50重量%である請求項1または2記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性エポキシ樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、多官能エポキシ樹脂

(1)と、該(1)の乳化能力を持つ硬化剤で、かつ硬化物とした時に優れた耐水性、耐薬品性、表面光沢性、硬度、密着性を有する硬化剤(2)からなる水性エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水性エポキシ樹脂組成物を構成する硬化剤としては、

(1)ポリオキシアルキレン類とラクトン類とエポキシ化合物の反応物とポリアミン類との反応物(特開平4-351628公報)

(2)ポリオキシアルキレン類のイソシアネートプレポリマーと水酸基を有するエポキシ化合物の反応物とポリアミン類との反応物(特開平4-335020公報)

(3)ポリオキシアルキレン類とエポキシ化合物の反応物とポリアミン類との反応物(特公昭61-40688号公報)等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記(1)および(2)では硬化剤中にエステル結合またはウレタン結合を有するために硬化物は加水分解を受けやすく、耐水性や耐薬品性の点で未だ充分とはいえない。また、前記(3)では製造工程中に使用するBF₃-アミン錯塩の加水分解物が硬化剤中に残存し、硬化塗膜の防食性能に悪い影響を及ぼす。またBF₃-アミン錯塩を除くことも可能であるが工程が複雑となるという問題点を有していた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは耐水性や耐薬品性および防食性能に問題のない優れた水性エポキシ樹脂組成物について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、多官能エポキシ樹脂

(1)と硬化剤(2)からなる水性エポキシ樹脂組成物において、硬化剤(2)が分子中に1個以上のカルボキシル基を有するポリオキシアルキレン類(a1)とポリアミン類(a2)との反応物(A)、および/または、(A)と分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物(B)とを、(A)のアミノ基に対してエポキシ基の当量比1/(1.5~10)で反応させたものであることを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物である。

【0006】本発明で使用される多官能エポキシ樹脂(1)としては以下のものおよびこれらの混合物等があげられる。

【0007】

(1)フェノールエーテル系エポキシ化合物

例えば以下のフェノール類と、エピクロロヒドリンとの縮合物があげられる。多価フェノール(例:ビスフェノールA、ビスフェノールF、レゾルシン、ヒドロキノ、ビス-(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロムフェニル)-メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン)、フェノールまたはクレゾールまたはブロムフェノールとアルデヒドまたはケトン(例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン等)との縮合反応によって得られる種々のフェノール樹脂のポリグリシジルエーテル等。

【0008】(2)エーテル系エポキシ化合物

例えば、多価アルコール(例:ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ポリプロピレングリコール)のポリグリシジルエーテル等。

【0009】(3)エステル系エポキシ化合物

例えばジグリシジルフタレート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジメチルグリシジルフタレート、ダイマー酸グリシジルエステル等。

【0010】(4)グリシジリアミン系エポキシ化合物

例えばテトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジルーメタアミノフェノール、トリグリシジルーパラアミノフェノール、ジグリシジリアニリン、ジグリシジルトリイジン、テトラグリシジルーメタキシリレンジアミン、ジグリシジルトリブロムアニリン、テトラグリシジルービスアミノメチルシクロヘキサン等。

【0011】(5)複素環式エポキシ化合物

例えばトリグリシジルーイソシアネート、1,3-トリグリシジルーヒダントイン型エポキシ樹脂等。

【0012】(6)多重不飽和炭化水素(ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、ポリブタジエン等)

のエポキシド、エピクロルヒドリンおよびその類似物のオリゴマー等。

【0013】その他、「エポキシ樹脂ハンドブック」(昭和62年版)新保正樹著、日刊工業新聞社発行19~131頁に記載されているものがあげられる。

【0014】また本発明に用いられる多官能エポキシ樹脂(1)としては乳化エポキシ樹脂も好適に使用される。

【0015】上記、多官能エポキシ樹脂(1)のうち、ビスフェノールA、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンとの縮合物、およびそれらの混合物が好ましい。

【0016】本発明において使用される分子中に1個以上のカルボキシル基を有するポリオキシアルキレン類(a1)としては、ポリオキシアルキレン類と、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、これらの金属塩およびこれらの混合物から脱塩酸して得られるカルボン酸類、ポリオキシアルキレン類とアクリロニトリルから得られるシアノエチル化合物を加水分解して得られるカルボン酸類、ポリオキシアルキレン類を白金等の触媒により酸化して得られるカルボン酸類等があげられる。

【0017】(a1)は例えばポリオキシアルキレン類と、モノクロル酢酸の混合物に70℃で水酸化ナトリウムを加えた後、塩酸で中和して得られる。

【0018】本発明において使用する(a1)を構成するポリオキシアルキレン類としては、1個以上の活性水素原子を有する化合物(たとえばアルコール、フェノール、アミン類、ポリカルボン酸、リン酸など)にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの混合物等があげられる。

【0019】アルコールとしては、1価アルコール[メチルアルコール、エチルアルコール、アリルアルコール、ブチルアルコール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等]、2価アルコール[エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール、および環状基を有するジオール(たとえば、特公昭45-1474号公報記載のもの)等]および多価アルコール[グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンなどの3価アルコール;ペンタエリスリトール、メチルグリコシド、ジグリセリンなどの4価アルコール;および更に高い官能基を有する糖アルコール;糖類;グルコシド;、ポリアルカンポリオール等]等が挙げられる。

【0020】フェノールとしては、1価フェノール[フェノール、クレゾール、キシレノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等]、多価フェノール[ピロガ

ロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール;ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホンなどのビスフェノール類;フェノールとホルムアルデヒドの縮合物(ノボラック)たとえば、米国特許第3265641号明細書に記載のポリフェノール等]等が挙げられる。

【0021】アミン類としては、アンモニア;モノ-,ジ-,およびトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類;炭素数1~20のアルキルアミン類;炭素数2~6アルキレンジアミンたとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンたとえばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどの脂肪族アミン類;アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエテルジアミンなどの芳香族アミン類;イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミンなどの脂環式アミン類;アミノエチルピペラジンおよびその他特公昭55-21044号公報記載の複素環式アミン類などが挙げられる。

【0022】1個以上の活性水素を有する化合物に付加させるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(以下EOと略記)、プロピレンオキサイド(以下POと略記)、1,2-,1,3-,1,4-,2,3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等、およびこれらの2種以上の併用(ブロックおよび/またはランダム付加)が挙げられる。

【0023】上記、(a1)を構成するポリオキシアルキレン類としては、メチルアルコール、エチレングリコール、ラウリルアルコール、およびノニルフェノールのEO付加物が好ましい。

【0024】また、(a1)としては、分子中に水酸基、アミノ基、メルカプト基等を有するカルボン酸類に炭素数2~4個のアルキレンオキサイドを付加重合させたものもあげられる。

【0025】これら分子中に1個以上のカルボキシル基を有するポリオキシアルキレン類(a1)の数平均分子量は通常、200~5,000が好ましく、数平均分子量が5,000を超えると造膜性が不足し、200未満では接着性が落ち好ましくない。

【0026】本発明に使用されるポリアミン類(a2)としては下記の(1)~(4)に示すものおよびこれらの混合物等があげられる。

【0027】(1)脂肪族ポリアミン類
エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミ

ン、1, 3-プロピレンジアミン、2, 2, 4-(2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ポリプロピレン-ポリアミン、ジプロピレントリアミン、またはポリオキシプロピレンポリアミン類(三井テキサコ(株)製のジェファミンD-230, D-400, D-2, 000など)等。

【0028】(2) 脂環族ポリアミン類

N-アミノエチルピペラジン、ピペラジン類、1, 3-ジアミノシクロヘキシルアミン(1, 3BAC)、イソフォロンジアミン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ジ(アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ジ(アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 4-ジアミノシクロヘキサン、N-ジェチル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノシクロヘキシルメタン等。

【0029】(3) 芳香脂族ポリアミン類

メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン等。

【0030】(4) ヘテロ環族ポリアミン類

ヒダントイン環を有するジアミン類、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラスピロ(5, 5)ウンデカン等。

【0031】上記、ポリアミン類(a2)としては、トリエチレンテトラミン、イソフォロンジアミン、メタキシリレンジアミンが好ましい。

【0032】また、上記のポリアミン類の公知の方法によるアミド化、マンニヒ化、エポキシアダクト化された変性アミン類も好適に使用される。

【0033】本発明で使用される分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物(B)としては、多官能エポキシ樹脂(1)として挙げたものの他に、以下のものおよびこれらの混合物等があげられる。

【0034】例えば1価フェノール(例:フェノール、クレゾール、キシレノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ブロムフェノール)のグリシジルエーテル、1価アルコール(例:n-ブチルアルコール)のグリシジルエーテル、エピクロルヒドリン。

【0035】上記1価または多価フェノール類、アルコール類のアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルでアルキレンオキサイドの付加量は通常1~10モル。

【0036】ここにアルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどがあるが、プロピレンオキサイドを使用するのが好ましい。

【0037】上記、分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物(B)としては、ビスフェノールA、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンとの縮合物で、エポキシ当量が160~600のものが好ましい。

【0038】分子中に1個以上のカルボキシル基を有す

るポリオキシアルキレン類(a1)とポリアミン類(a2)から反応物(A)を得る方法としては、通常、無溶媒で、または溶媒中で反応温度60~240℃、反応時間2~10時間で脱水反応を行う方法があげられる。また(a1)のカルボキシル基は酸クロライド、および/またはエステルになっているのも良い。

【0039】また上記反応物(A)と分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物(B)との反応物は通常、反応温度20℃~150℃、反応時間1~5時間で得られる。通常、(A)のアミノ基の活性水素に対してエポキシ基の当量比1/(1.5~10)である。

【0040】本発明に使用される硬化剤(2)中のオキシエチレン単位の量は通常、5~50重量%である。オキシエチレン単位の量が5重量%未満では乳化力に乏しくなり、50重量%を超えると硬化塗膜の耐水性が悪くなる。

【0041】本発明の硬化剤(2)はさらにアクリロニトリル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド等の付加能力のある不飽和化合物と反応させることができる。

【0042】上記の不飽和化合物変性硬化剤は、通常、硬化剤/不飽和化合物=100/(3~30)(重量比)、反応温度20℃~170℃、反応時間1~10時間の反応条件で得られる。

【0043】また、不飽和化合物との反応はポリアミン類(a2)、または反応物(A)と予め行っておいてもよい。

【0044】本発明の硬化剤(2)は予め水と混合しておくこともでき、混合比は通常、硬化剤/水=(10~100)/(90~0)(重量比)であり、好ましくは(50~100)/(50~0)である。

【0045】本発明の硬化剤(2)とエポキシ樹脂との配合比は通常、硬化剤/エポキシ樹脂(重量比)=(90~10)/(10~90)(重量比)である。

【0046】本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、増量剤、充填剤、補強剤、顔料、溶媒、可塑剤、均染剤、チキソトロピー剤、難燃性物質、離型剤等の添加物を含有してもよい。

【0047】本発明の組成物を得る方法としては以下の4つの方法がある。

(1) 主剤の生樹脂と硬化剤の水分散物の混合物に、水を加えながら混合攪拌して乳化分散させる。(2) 主剤の乳化物と硬化剤の水分散物の混合物に、水を加えながら混合攪拌して乳化分散させる。(3) 主剤の生樹脂と生の硬化剤の混合物に、水を加えながら混合攪拌して乳化分散させる。(4) 主剤の乳化物と生の硬化剤の混合物に、水を加えながら混合攪拌して乳化分散させる。通常、コーティングの用途には主に(1)、(2)の方法が用いられ、接着剤の用途には主に(3)、(4)の方

法が用いられる。

【0048】本発明の水性エポキシ樹脂組成物、必要により添加物を加えた組成物は常法により公知の混合装置（かき混ぜ機、ニーダー、ローラーなど）を用いて製造でき、得られた組成物は例えば、刷毛塗り、ローラー、スプレー、へら付け、電着塗装、浸漬塗装等の方法により基体に塗装することができる。

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

製造例1

温度計、攪拌機、冷却管、を備えたガラス製4ツ口フラスコに、数平均分子量2,000のポリエチレングリコール400g（0.2モル）とモノクロル酢酸ナトリウム46.6g（0.4モル）を加え、攪拌混合した。温度を70℃として水酸化ナトリウム9.2g（0.4モル）を分割して加え、4時間反応させた。同温度で塩酸40g（0.4モル）を冷却しながら加え、次いで水80g、トルエン80gを加えた。反応液は2層に分液し、そこから上層を取り出し、水80gで洗浄後、トルエンをのぞき、カルボン酸（A）402gを得た。

【0050】製造例2

数平均分子量1,000のポリエチレングリコール200g（0.2モル）を用い、製造例1と同様にしてカルボン酸（B）200gを得た。

【0051】製造例3

数平均分子量2,000のノニルフェノールエチレンオキサイド付加物800g（0.4モル）を用い、製造例1と同様にしてカルボン酸（C）804gを得た。

【0052】製造例4

温度計、攪拌機、冷却管を備えたガラス製4ツ口フラスコに製造例1で得たカルボン酸（A）380g（0.19モル）にメタキシリレンジアミン136g（1モル）、エポキシ硬化剤（商品名、リアクトCA-101、三洋化成工業（株）製、活性水素当量74）1,110gを加え、窒素気流下180℃で3時間、生成水7gを系より追い出しながら反応させポリアミドアミン化合物1,619gを得た。ここに水405gを加え、活性水素当量が111のアミン硬化剤2,024gを得た。

【0053】製造例5

温度計、攪拌機、冷却管を備えたガラス製4ツ口フラスコに製造例1で得たカルボン酸（A）695g（0.33モル）にメタキシリレンジアミン1,360g（10モル）を加え、窒素気流下180℃で3時間、生成水12gを系より追い出しながら反応させポリアミドアミン化合物2,043gを得た。次にエポキシ樹脂（商品名、エビコート828、油化シェルエポキシ（株）製、エポキシ当量=190）1,254g（3.3モル）を加え、90℃、2時間反応させた後、水824gを加

え、活性水素当量が128の硬化剤4,121gを得た。

【0054】製造例6

温度計、攪拌機、冷却管、水分離器を備えたガラス製4ツ口フラスコに製造例2で得たカルボン酸（B）695g（0.62モル）にメタキシリレンジアミン1,360g（10モル）、トルエン1,000gを加え、窒素気流下トルエンを還流させながら110℃で3時間反応させ、22gの生成水を系より除いた。トルエン1,000gをトッピングにより除去し、ポリアミドアミン化合物2,033gを得た。次にエポキシ樹脂エビコート828、1,254g（3.3モル）を加え、90℃、2時間反応させた後、水822gを加え、活性水素当量が133の硬化剤4,109gを得た。

【0055】製造例7

製造例3で得たカルボン酸（C）695g（0.34モル）、メタキシリレンジアミン1,360g（10モル）、エビコート828、1,254g（3.3モル）、水826gを用いて製造例5と同様の方法で活性水素当量が126の硬化剤4,129gを得た。

【0056】製造例8

製造例1で得たカルボン酸（A）893g（0.42モル）、トリエチレンテトラミン1,460g（10モル）、エビコート828、1,900g（5モル）、水1,060gを用いて製造例5と同様の方法で活性水素当量が110の硬化剤5,298gを得た。

【0057】製造例9

製造例1で得たカルボン酸（A）960g（0.45モル）、メタキシリレンジアミン1,360g（10モル）、エポキシ樹脂（商品名、エビコート1001、油化シェルエポキシ（株）製、エポキシ当量=450）2,250g（2.5モル）、水1,139gを用いて実施例6と同様の方法で活性水素当量が171の硬化剤5,693gを得た。

【0058】製造例10

製造例5で得た硬化剤4,121gを60℃以下に冷却後、アクリロニトリル200g（3.8モル）を60℃以下で滴下し、滴下後60℃で1時間反応してシアノエチル化物4,321gを得た。これに水50gを加え、活性水素当量が154の硬化剤4,371gを得た。

【0059】比較製造例1

特公昭61-40688号公報の方法に従い、BF₃・アミン錯塩1gを触媒としてエビコート828、231gと数平均分子量1,000のポリエチレングリコール147gの付加物を得、さらにキシリレンジアミン272gと反応させた後固形分が80%となるように水で希釈し、活性水素当量が116である硬化剤を得た。

【0060】比較製造例2

特開平4-351628号公報の方法に従い、数平均分子量2,000のポリエチレングリコール79.6gと

ε-カプロラクトン9、1gを反応させ、ついでBF₃・モノエチルアミン錯塩0.3gを触媒としてエビコート828、121gと反応させ、さらにキシリレンジアミン140g、エビコート828、10gと反応させた後固形分が80%となるように水で希釈し、活性水素当量が125である硬化剤を得た。

【0061】比較製造例3

特開平4-335020号公報の方法に従い、数平均分子量2,000のポリエチレングリコール1,000gとトルエンジイソシアネート174gでイソシアネートプレポリマーを作った後、エビコート824、900g、ジブチルチンラウレート0.2gを加え反応させ、エポキシ含有化合物(A)を調製した。また、数平均分子量2,000のポリエチレングリコール1,000gとトルエンジイソシアネート174gでイソシアネートプレポリマーを作った後、エポキシ樹脂(商品名、EP-4901、旭電化(株)製、エポキシ当量=180)450g、エポキシ化合物(商品名、エビオール-OH、日本油脂(株)製、エポキシ当量=74、水酸基当量=74)74g、ジブチルチンラウレート0.2gを加え反応させ、エポキシ含有化合物(B)を調製した。エポキシ含有化合物(A)20gとエポキシ含有化合物(B)100g、エビコート828、70g、メタキシリレンジアミン140gを90℃、2時間反応させ、水*

*80gを加え、活性水素当量が121である硬化剤を得た。

【0062】実施例1~8、比較例1~3

製造例4~10、比較製造例1~3の硬化剤とエビコート828またはエポキシ樹脂のエマルジョン(商品名、エポキシEM-2860、三洋化成工業(株)製、固形分60%、エポキシ当量=320)と水とを表1および表2に示すような配合で混合して硬化させ、その塗膜物性について試験を行った。試験結果を表1および表2に示す。

【0063】評価方法

各被験塗膜は温度20℃、湿度60%でスレート板に塗布後4日間硬化させて、各試験に供した。

曲げ試験：3mmの棒を中心にして180度屈曲させたときの表面状態

耐薬品性：温度20℃で7日間各試験液に浸漬し塗膜の外観を観察した。

数値：異常が認められるまでの日数

A 異常なし

B わずかにフクレあり

C 一部分フクレあり

D 大部分フクレあり

【0064】

【表1】

実施例

	1	2	3	4	5
(主剤)					
エビコート828	100	100	—	100	100
EM-2860	—	—	100	—	—
(硬化剤)					
製造例4	60	—	—	—	—
製造例5	—	70	40	—	—
製造例6	—	—	—	70	—
製造例7	—	—	—	—	70
水	90	90	90	90	90
塗膜状態	良好	良好	良好	良好	良好
曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H
(耐薬品性)					
水道水	59	60	55	60	62
3%食塩水	41	41	38	40	44
5%塩酸	B	B	B	B	B
10%力性ソーダ	A	A	A	A	A
トルエン	B	B	B	B	B

【0065】

【表2】

11	(7)						12
	実施例			比較例			
	6	7	8	1	2	3	
(主剤)							
エピコート828	100	100	100	100	100	100	
EM-2860	-	-	-	-	-	-	
(硬化剤)							
製造例8	60	-	-	-	-	-	
製造例9	-	90	-	-	-	-	
製造例10	-	-	80	-	-	-	
比較製造例1	-	-	-	70	-	-	
比較製造例2	-	-	-	-	70	-	
比較製造例3	-	-	-	-	-	70	
水	90	90	90	90	90	90	
塗膜状態							
良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
曲げ試験							
良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	
鉛筆硬度							
2H	2H	2H	2H	2H	H	2H	
(耐薬品性)							
水道水	60	67	62	35	30	37	
3%食塩水	41	46	45	21	20	24	
5%塩酸	B	B	B	D	D	C~D	
10%力性ソーダ	A	A	A	C	C	C	
トルエン	B	B	B	D	D	D	

【0066】表1と表2の結果より、本発明の樹脂組成物の硬化物は良好な表面光沢、密着性、硬度をもつ塗膜を与え、また比較例に比べ優れた耐水性、耐薬品性を示すことがわかる。

【0067】

【発明の効果】本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、乳化性、レベリング性、造膜性に優れ、その硬化塗膜は耐

水性、耐薬品性、表面光沢、硬度、密着性に優れる。上記効果を奏することから、本発明により得られる水性エポキシ樹脂組成物はコーティング材、プライマー、充填剤、シール剤、保護塗料、被覆剤、シーリング材、モルタル、接着剤、各種繊維の腰付け剤、ガラス繊維の集束剤の用途に用いるのに有用である。